

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-204181

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.Cl.

C08G 77/60

(21)Application number : 09-010419

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 23.01.1997

(72)Inventor : INOUE KOJI  
FUJIKAKE SHIRO  
IWATA KENJI  
ISHIKAWA JUNICHI  
ITO MASAYOSHI

## (54) METHOD FOR FRACTIONATING SILICON-CONTAINING POLYMERIC COMPOUND

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for separating a silicon-containing polymeric compound into a solution containing a low-molecular-weight component and a solution containing a high-molecular-weight component and recovering both components.

SOLUTION: A solution containing 1-70wt.% silicon-containing polymeric compound containing repeating units represented by the formula (R1 is hydrogen or an alkyl, an alkenyl, an alkynyl or an aromatic group; R2 is an alkylene, an alkenylene, an alkynylene or a divalent aromatic group; and R3 is an alkylene, an alkenylene, an alkynylene or a divalent aromatic group) is mixed with 0.1-5 pts.wt., per pt.wt. solution, poor solvent (e.g. n-pentane, n-hexane, n-heptane or cyclohexane) to separate it into a solution containing a low-molecular-weight component and a solution containing a high-molecular-weight component.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204181

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

C 0 8 G 77/60

識別記号

F I

C 0 8 G 77/60

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-10419

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月23日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 井上 浩二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 藤掛 史朗

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 岩田 健二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

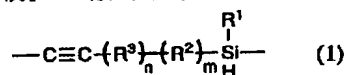
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含ケイ素高分子化合物の分別方法

(57) 【要約】

【課題】 含ケイ素高分子化合物を低分子量成分を含む溶液と高分子量成分を含む溶液に分離し、両成分を回収する方法を提供する。

【解決手段】 一般式(1)



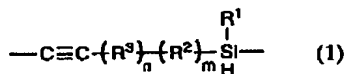
(式中、 $R^1$ は水素原子またはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基、 $R^2$ はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、二価の芳香族基、 $R^3$ はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、二価の芳香族基である。)で表される繰り返し構造単位を含有する含ケイ素高分子化合物を1~70重量%含む溶液を、貧溶媒と混合して低分子量成分を含む溶液と高分子量成分を含む溶液とに分離する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)(化1)

【化1】



(式中、 $R^1$ は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 $R^2$ は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、 $R^3$ は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。 $m$ および $n$ は0または1である。)で表される繰り返し構造単位を含有する含ケイ素高分子化合物を1〜70重量%含む溶液を、貧溶媒と混合して低分子量成分を含む溶液と高分子量成分を含む溶液に分離することを特徴とする含ケイ素高分子化合物の分別方法。

【請求項2】 貧溶媒が $n$ -ペンタン、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタンまたはシクロヘキサンである請求項1記載の方法。

【請求項3】 一般式(1)(式中、 $R^1$ は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 $R^2$ は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、 $R^3$ は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。 $m$ および $n$ は0または1である。)で表される繰り返し構造単位を含有する含ケイ素高分子化合物の重量平均分子量が500〜1000000である請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 貧溶媒の量が、含ケイ素高分子化合物を1〜70重量%含む溶液1重量部に対して、貧溶媒0.

2

1〜5重量部である請求項1、2または3記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱、耐燃焼材料として、また炭素材料等として有用な含ケイ素高分子化合物を低分子量成分を含む溶液と高分子量成分を含む溶液に分離して分別する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、耐熱性の高分子化合物に関する研究が盛んであり、ポリイミドに代表される種々の炭素系高分子化合物が研究されてきたが、ケイ素系高分子化合物に関しては、シリコーンを除くと研究例は少ない。本発明者らは、主鎖にエチニレン基、芳香族基、シリレン基を有する高分子化合物が高い耐熱性を有することに注目した。 $\text{Si—C}\equiv\text{C}$ 結合を形成する反応としては、ヒドロシランとエチニル化合物との脱水素反応、ハロシランとエチニル化合物のグリニャール試薬との反応等が知られている。脱水素反応の例として、銅-アミン系触媒を用いて含ケイ素高分子化合物を合成している例(H.

Q. Liu et al. Canadian Journal of Chemistry Vol. 68, 1100-1105 (1990))では反応後に溶剤を減圧で除去して高分子化合物を得ているが、該高分子化合物は重量平均分子量で100〜100000程度の分布を有しているため、溶剤を除去しただけではかなり粘稠になり、回収が困難となる。本発明者らが提案しているマグネシアを用いる方法(特開平5-345825)や、本発明者らが提案しているハロシランとエチニル化合物のグリニャール試薬との反応(特開平7-102069)では、高分子化合物溶液を $n$ -ヘキサン、メタノール等の貧溶媒中に分散し、低分子量成分と高分子量成分に分離しているが、高分子化合物溶液に対する貧溶媒の割合が大きいく、ペースト状のポリマーが析出してくるため、析出したポリマーの回収が困難であり、工業的な生産には不向きであった。

【0003】

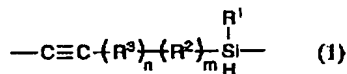
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、かかる含ケイ素高分子化合物を低分子量成分と高分子量成分に分離後、両成分を容易に回収する方法について鋭意努力し、貧溶媒の使用量を削減することにより本発明の目的を達成できることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)(化2)

【0005】

【化2】



(式中、 $R^1$ は水素原子または炭素数1から30のアル

3

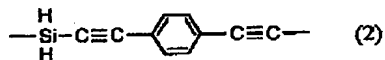
キル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 $R^1$ は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、 $R^2$ は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。 $m$ および $n$ は0または1である。)で表される繰り返し構造単位を含有する含ケイ素高分子化合物を1~70重量%含む溶液を、貧溶媒と混合して低分子量成分を含む溶液と高分子量成分を含む溶液に分離することの特徴とする含ケイ素高分子化合物の分別方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明における一般式(1)(式中、 $R^1$ は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 $R^2$ は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、 $R^3$ は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。 $m$ および $n$ は0または1である。)で表される含ケイ素高分子化合物とは、繰り返し単位中に少なくとも1個のSi-H結合と、少なくとも1個のC≡C結合を有するものであって、この繰り返し部分が少なくとも全高分子の1/3以上を占める。具体的には、構造式(2)(化3)

【0007】

【化3】



、構造式(3)(化4)

【0008】

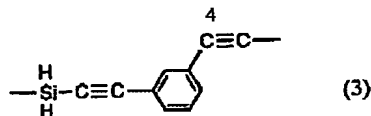
【化4】

20

、構造式(4)(化5)

【0009】

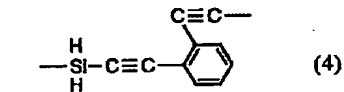
【化5】



、構造式(5)(化6)

【0010】

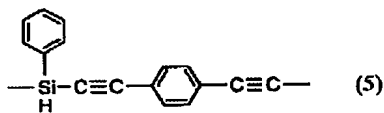
【化6】



、構造式(6)(化7)

【0011】

【化7】

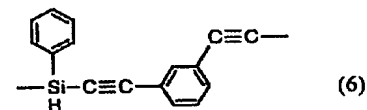


30

、構造式(7)(化8)

【0012】

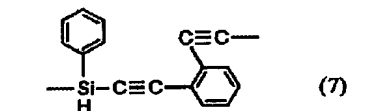
【化8】



、構造式(8)(化9)

【0013】

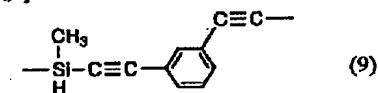
【化9】



、構造式(9)(化10)

【0014】

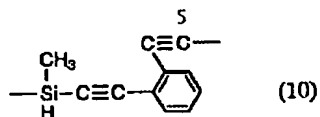
【化10】



、構造式(10)(化11)

【0015】

【化11】

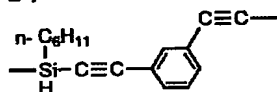


(10)

構造式(11)(化12)

[0016]

[化12]

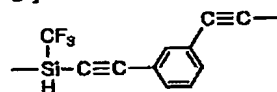


(11)

構造式(12)(化13)

[0017]

[化13]

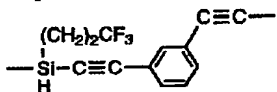


(12)

構造式(13)(化14)

[0018]

[化14]

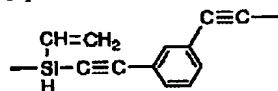


(13)

構造式(14)(化15)

[0019]

[化15]

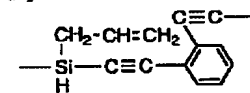


(14)

構造式(15)(化16)

[0020]

[化16]

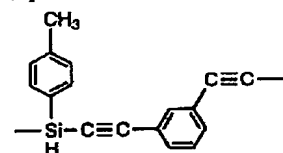


(15)

構造式(16)(化17)

[0021]

[化17]

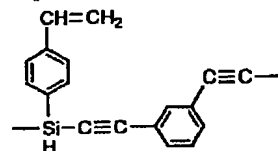


(16)

構造式(17)(化18)

[0022]

[化18]

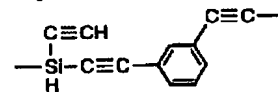


(17)

構造式(18)(化19)

[0023]

10 [化19]

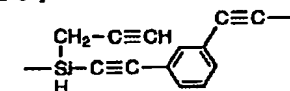


(18)

構造式(19)(化20)

[0024]

[化20]



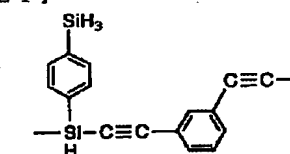
(19)

20

構造式(20)(化21)

[0025]

[化21]



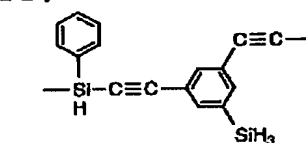
(20)

30

構造式(21)(化22)

[0026]

[化22]

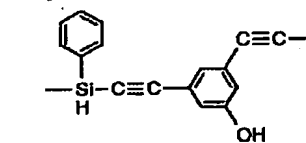


(21)

40 構造式(22)(化23)

[0027]

[化23]

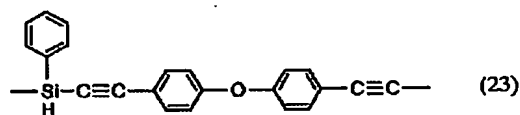


(22)

構造式(23)(化24)

[0028]

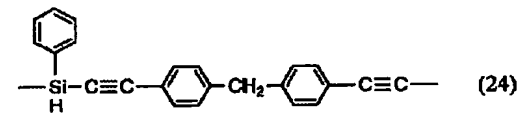
50 [化24]



構造式(24)(化25)

[0029]

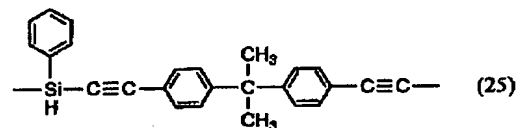
[化25]



構造式(25)(化26)

[0030]

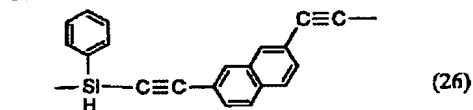
[化26]



構造式(26)(化27)

[0031]

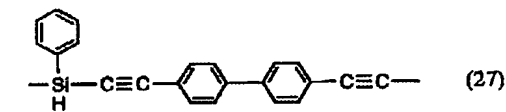
[化27]



構造式(27)(化28)

[0032]

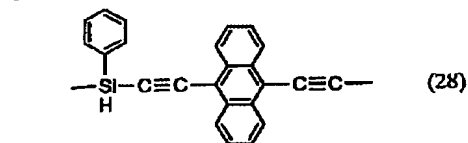
[化28]



構造式(28)(化29)

[0033]

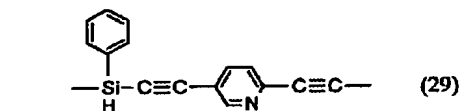
[化29]



構造式(29)(化30)

[0034]

[化30]

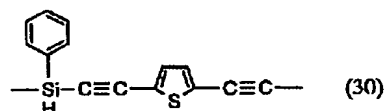


構造式(30)(化31)

10

[0035]

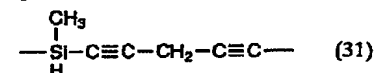
[化31]



構造式(31)(化32)

[0036]

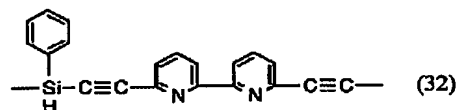
[化32]



構造式(32)(化33)

[0037]

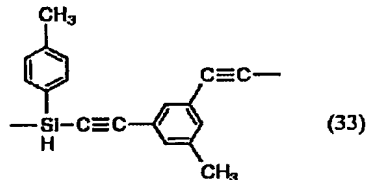
[化33]



20 構造式(33)(化34)

[0038]

[化34]

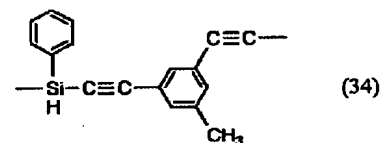


構造式(34)(化35)

30

[0039]

[化35]

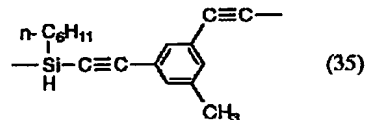


構造式(35)(化36)

[0040]

40

[化36]

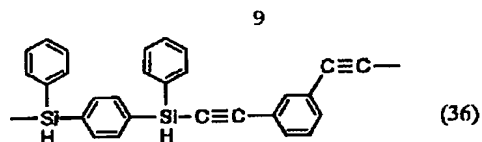


構造式(36)(化37)

[0041]

[化37]

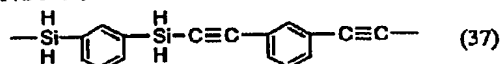
50



、構造式(37)(化38)

[0042]

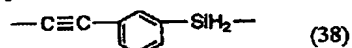
[化38]



、構造式(38)(化39)

[0043]

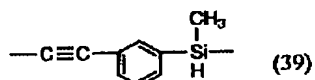
[化39]



、構造式(39)(化40)

[0044]

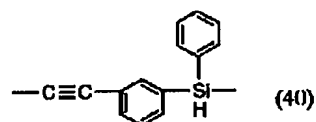
[化40]



、構造式(40)(化41)

[0045]

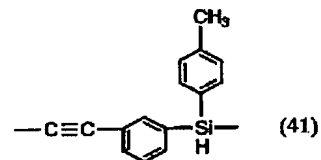
[化41]



、構造式(41)(化42)

[0046]

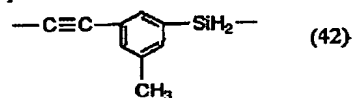
[化42]



、構造式(42)(化43)

[0047]

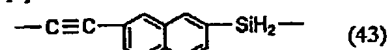
[化43]



、構造式(43)(化44)

[0048]

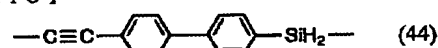
[化44]



、構造式(44)(化45)

[0049]

[化45]

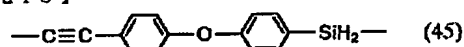


10

、構造式(45)(化46)

[0050]

[化46]



、構造式(46)(化47)

[0051]

[化47]

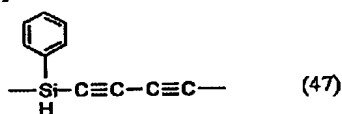


20

、構造式(47)(化48)

[0052]

[化48]

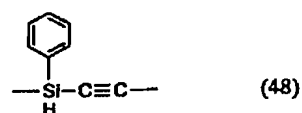


、または構造式(48)(化49)

[0053]

30

[化49]



などがある。重量平均分子量に特に制限はないが、500~1000000、好ましくは500~500000の範囲である。

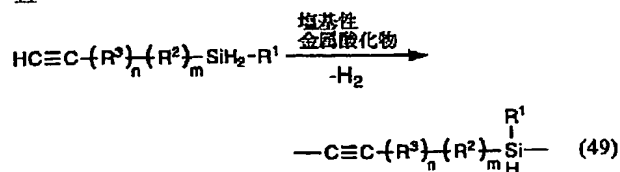
【0054】これらの含ケイ素高分子化合物の製造方法は、例えば反応式(49)(化50)

40

[0055]

[化50]





(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 $\text{R}^2$ は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、 $\text{R}^3$ は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。 $m$ および $n$ は0または1である。)または本発明者らが提案しているハロシランとエチニル化合物のグリニャール試薬との反応(特開平7-102069)のような方法を採用できるが、本発明はこれらの製造方法に特に限定されるものではない。

【0056】次に本発明における含ケイ素高分子化合物の分別方法について述べる。本発明は、含ケイ素高分子化合物を低分子量成分を含む溶液と高分子量成分を含む溶液に分離し、両成分を容易に回収することが特徴であり、下記の方法の例のみに限定されるものではない。

【0057】本発明に用いられる含ケイ素高分子化合物を溶解する溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、ジクロロメタン、クロロホルムやジブロモメタン等のハロゲン置換炭化水素系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミドやN,N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤が用いられる。

【0058】含ケイ素高分子化合物の溶液は、含ケイ素高分子化合物を製造する際の反応液をそのまま濃縮したものであっても、反応後一度反応に用いた溶剤を除去し、含ケイ素高分子化合物を再度溶剤に溶解したものであってもよい。この場合、二種類以上の溶剤を混合して用いてもよい。含ケイ素高分子化合物の濃度は1~70重量%、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは20~50重量%である。70重量%より大きい場合には高分子量成分がペースト状で析出してしまい高分子量成分の回収が困難となる場合がある。

【0059】含ケイ素高分子化合物の溶液と貧溶媒を混合して所定の時間攪拌し、所定の時間静置することにより、低分子量成分を含む溶液(上相)と、高分子量成分

を含む溶液(下相)の二相に分離する。混合する順序は特に限定するものではない。含ケイ素高分子化合物の溶液中に貧溶媒を仕込んでも、貧溶媒中に含ケイ素高分子化合物溶液を仕込んでもよく、または両者を同時に仕込んでもよい。

【0060】貧溶媒としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、n-プロパノール等のアルコール系溶剤、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶剤、水が用いられる。工業的に行う場合、安全性を考慮するとn-ヘプタンの使用が好ましい。

【0061】貧溶媒の使用量は含ケイ素高分子化合物の溶液1重量部に対して0.1~5重量部、好ましくは0.7~2重量部、さらに好ましくは0.8~1.5重量部である。0.1重量部より小さい場合には低分子量成分と高分子量成分が分離せず、均一な溶液のままである。5重量部より大きい場合には高分子量成分がペースト状で析出してしまう。

【0062】混合時間は、特に制限はないが、通常1分~96時間である。好ましくは10分~5時間である。混合温度は-20~70℃、好ましくは0~40℃である。静置時間は5分~96時間、好ましくは10分~8時間である。本発明における分別操作を繰り返し行うことにより、所望の重量平均分子量を有する含ケイ素高分子化合物を得ることが可能である。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例1

特開平5-345825に記載されている方法に従いポリ(p-トリルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)を合成した。100mlのガラス製反応容器に、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を400℃にて7時間窒素気流下で焼成した $\text{MgO}$ を5g、p-トリルシランを2.46g(20mmol)、m-ジエチルベンゼンを2.52g(20mmol)、および溶媒としてトルエン40mlを仕込んだ。次に窒素雰囲気中にて30℃で1時間、40℃で1時間、50℃で1時間、60℃で1時間、さらに80℃で2時間、合計6時間反応させた。反応液を濾過し $\text{MgO}$ を分離除去した。濾過した反応液を減圧濃縮し10.8gにした(ポリマー濃度45重量%)。濃縮液のGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量は5100、数平均分子量は2100であった。この濃縮液を50mlの分液ロートに移し、10.6gのn-ヘ

ブタンを室温で仕込んだ。室温で5分振とうして20分静置した。白濁した低分子量成分を含む上相と、褐色で高分子量成分を含む下相に分離した。分液ロートの下からまず下相4.59gを取り出し、次いで下から上相16.21gを取り出した。上相の溶剤を減圧留去して重量平均分子量1890、数平均分子量950の橙色で粘性のある液体0.84gを得た(収率17%)。また下相を減圧濃縮後60℃にて23時間減圧乾燥して重量平均分子量6300、数平均分子量2850の淡黄色の粉末2.94gを得た(収率60%)。

#### 【0064】実施例2

p-トリルシランの代わりにフェニルシラン2.16g(20mmol)を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)を合成した。反応液を減圧濃縮し10.8gにした(ポリマー濃度43重量%)。濃縮液の重量平均分子量は5000、数平均分子量は2100であった。この濃縮液を50mlの分液ロートに移し、10.8gのn-ヘプタンを室温で仕込んだ。室温で5分振とうして20分静置した。白濁した低分子量成分を含む上相と、褐色で高分子量成分を含む下相に分離した。分液ロートの下からまず下相4.46gを取り出し、次いで下から上相16.49gを取り出した。上相の溶剤を減圧留去して重量平均分子量1800、数平均分子量950の橙色で粘性のある液体0.81gを得た(収率18%)。また下相を減圧濃縮後60℃にて23時間減圧乾燥して重量平均分子量6450、数平均分子量2900の淡黄色の粉末2.90gを得た(収率63%)。

#### 【0065】実施例3

実施例2と同じモノマーを用いて、モノマーの仕込量を実施例2の50倍にして実験を行った。2リットルのガラス製反応容器に、Mg(OH)<sub>2</sub>を400℃にて7時間窒素気流下で焼成したMgOを164.44g、フェニルシランを108.01g(1.00mol)、m-ジエチルベンゼンを169.43g(1.34mol)、および溶媒としてトルエン1.32リットルを仕込んだ。次に窒素雰囲気中にて30℃で1時間、40℃で1時間、50℃で1時間、60℃で1時間、さらに80℃で2時間、合計6時間反応させた。反応液を濾過しMgOを分離除去した。濾過した反応液を減圧濃縮し515gにした(ポリマー濃度43重量%)。濃縮液の重量平均分子量は3400、数平均分子量は1500であった。この濃縮液を2リットルの分液ロートに移し、515gのn-ヘプタンを室温で仕込み、室温で5分攪拌し20分静置した。白濁した低分子量成分を含む上相と、褐色で高分子量成分を含む下相に分離した。分液ロートの下からまず下相222.6gを取り出し、次いで下から上相801.6gを取り出した。上相の溶剤を減圧留去して重量平均分子量1460、数平均分子量850の橙色で粘性のある液体63.3gを得た(収率27

%)。また下相を減圧濃縮後60℃にて23時間減圧乾燥して重量平均分子量4890、数平均分子量2130の淡黄色の粉末128.4gを得た(収率56%)。

#### 【0066】実施例4

特開平7-102069に記載されている方法に従いポリ(シリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン)を合成した。まず有機マグネシウム試薬の合成について述べる。300mlのガラス製反応容器にフレーク状のマグネシウム金属1.21g(49.8mmol)を入れ、乾燥窒素で容器内を置換した。水素化リチウムアルミニウムで乾燥し単蒸留したTHFの20mlを同容器内に仕込み、ヨウ素の薄片を一個加えて攪拌しマグネシウムを活性化した。これに臭化エチル4.91g(45.1mmol)のTHF(20ml)溶液を室温で20分かけて滴下し、さらに加熱しリフลักス状態で2時間反応させてエチル臭化マグネシウムを得た。これに、攪拌しながら室温で、p-ジエチルベンゼン2.77g(22.0mmol)のTHF(30ml)溶液を20分かけて滴下し、さらに加熱しリフลักス状態で1時間反応させて目的の有機マグネシウム試薬(22.0mmol)を得た。

【0067】次にポリ(シリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン)の合成について述べる。反応は上述の有機マグネシウム試薬の合成に引き続き行った。上述の有機マグネシウム試薬の入った容器に、室温で攪拌しながら、ジクロロシラン2.22g(22.0mmol)を20分かけてバブリングした。バブリングの終了直前に有機マグネシウム試薬の白色沈澱が消失し、液はほぼ透明になった。さらに加熱しリフลักス状態で1時間反応させた。トリメチルクロロシラン5.45g(50mmol)を反応液に加えてさらに1時間、リフลักスさせながら攪拌した。容器を室温に戻した。別の500ml容器に0.5規定の塩酸水溶液300mlを満たし氷冷した。500mlの容器に滴下ロートを装着し、300ml容器内の反応液をこの滴下ロートに移し、塩酸水溶液を攪拌しながらこれに滴下ロート内の反応液を30分かけて滴下した。油相を分液ロートを用いて分取し、無水硫酸ナトリウムを加えて一晩放置して乾燥させた。ガラスフィルターで溶液を濾過し乾燥剤を除いた。濾過した溶液を8.5gまで濃縮した(ポリマー濃度40重量%)。濃縮液の重量平均分子量は4800、数平均分子量は2110であった。この濃縮液を50mlの分液ロートに移し、8.5gのn-ヘキサンを室温で仕込んだ。室温で5分振とうして20分静置した。白濁した低分子量成分を含む上相と、褐色で高分子量成分を含む下相に分離した。分液ロートの下からまず下相2.53gを取り出し、次いで下から上相14.1gを取り出した。上相の溶剤を減圧留去して重量平均分子量1930、数平均分子量970の橙色で粘性のある液体0.47gを得た(収率14%)。また下相を減圧

濃縮後60℃にて23時間減圧乾燥して重量平均分子量5900、数平均分子量2400の淡黄色の粉末1.52gを得た(収率45%)。

#### 【0068】実施例5

実施例2と同様にして、ポリ(フェニルシリレンエチレン-1,3-フェニレンエチニレン)を合成した。反応液を減圧濃縮し23.0gにした(ポリマー濃度20重量%)。濃縮液の重量平均分子量は5000、数平均分子量は2100であった。この濃縮液を100mlの分液ロートに移し、20.0gのn-ヘプタンを室温で仕込んだ。室温で5分振とうして20分静置した。白濁した低分子量成分を含む上相と、褐色で高分子量成分を含む下相に分離した。分液ロートの下からまず下相2.87gを取り出し、次いで下から上相39.2gを取り出した。上相の溶剤を減圧留去して重量平均分子量2500、数平均分子量1200の橙色で粘性のある液体2.77gを得た(収率60%)。また下相を減圧濃縮後60℃にて23時間減圧乾燥して重量平均分子量12500、数平均分子量3400の淡黄色の粉末0.92gを得た(収率20%)。

#### 【0069】実施例6

実施例2と同様にして、ポリ(フェニルシリレンエチレン-1,3-フェニレンエチニレン)を合成した。反応液からトルエンを減圧留去した。3.68gの粗生成物が得られた。粗生成物の重量平均分子量は5500、数平均分子量は2100であった。これにTHF5.52gを加えて9.2gの均一な溶液とした(ポリマー濃度40重量%)。この溶液を50mlの分液ロートに移し、9.2gのn-ヘプタンを室温で仕込んだ。室温で5分振とうして20分静置した。白濁した低分子量成分を含む上相と、褐色で高分子量成分を含む下相に分離した。分液ロートの下からまず下相4.64gを取り出し、次いで下から上相13.4gを取り出した。上相の溶剤を減圧留去して重量平均分子量1810、数平均分子量950の橙色で粘性のある液体0.81gを得た(収率18%)。また下相を減圧濃縮後60℃にて23時間減圧乾燥して重量平均分子量6500、数平均分子量2900の淡黄色の粉末2.85gを得た(収率62%)。

#### 【0070】実施例7

分別操作を繰り返して行うことにより重量平均分子量が3800のポリマーから8000のポリマーを得る実験\*

\*を行った。重量平均分子量3800、数平均分子量1100のポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)152gを227gのトルエンに溶解してポリマー濃度40重量%の溶液(1)を調製した。この溶液(1)を1リットルの分液ロートに移し、室温でn-ペンタン380gを加えた。室温で10分攪拌しさらに室温で30分静置した。低分子量成分を含む上相と、高分子量成分を含む下相に分離した。分液ロートの下からまず下相104gを取り出し、次いで下から上相655gを取り出した。下相のポリマー濃度は67%、重量平均分子量は6880、数平均分子量は1950であった。この下相にトルエン70gを加えてポリマー濃度40重量%の溶液(2)174gを調製した。溶液(2)を500mlの分液ロートに移し、室温でn-ペンタン174gを加えた。室温で10分振とうしさらに室温で30分静置した。低分子量成分を含む上相と、高分子量成分を含む下相に分離した。分液ロートの下からまず下相82gを取り出し、次いで下から上相266gを取り出した。下相のポリマー濃度は68%、重量平均分子量は7350、数平均分子量は2800であった。この下相にトルエン58gを加えてポリマー濃度40重量%の溶液(3)140gを調製した。溶液(3)を500mlの分液ロートに移し、室温でn-ペンタン140gを加えた。室温で10分振とうしさらに室温で30分静置した。低分子量成分を含む上相と、高分子量成分を含む下相に分離した。分液ロートの下からまず下相67gを取り出し、次いで下から上相213gを取り出した。下相を減圧濃縮後60℃にて23時間減圧乾燥して重量平均分子量8100、数平均分子量3400の淡黄色の粉末49gを得た。

#### 【0071】

【発明の効果】本発明は、含ケイ素高分子化合物の分別方法を提供するもので、低分子量成分と高分子量成分をどちらも流動性のある溶液として分離することに特徴を有する。本発明によれば従来ペースト状で析出し回収が困難であったポリマーを容易に回収することが可能で、工業的に生産する場合にポリマーの回収工程を大幅に合理化することができる。また本発明における分離操作を繰り返して行うことにより、任意の重量平均分子量を有するポリマーを得ることが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 石川 淳一  
神奈川県横浜市栄区筈間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 伊藤 正義  
神奈川県横浜市栄区筈間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内